

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-299026

(43)Date of publication of application : 24.10.2000

(51)Int.Cl.

H01B 12/06

H01B 13/00

(21)Application number : 11-108610

(71)Applicant : FUJIKURA LTD

TOKYO ELECTRIC POWER CO  
INC:THE  
RAILWAY TECHNICAL RES INST  
SUMITOMO ELECTRIC IND LTD  
INTERNATL SUPERCONDUCTIVITY  
TECHNOLOGY CENTER

(22)Date of filing : 15.04.1999

(72)Inventor : KAKIMOTO KAZUTOMI

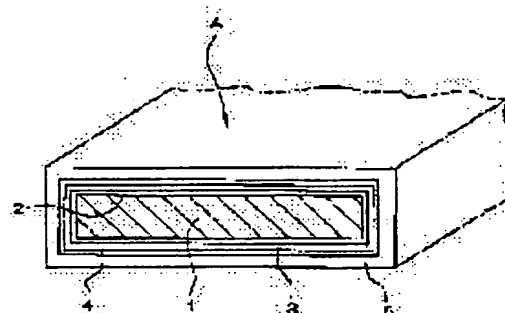
YASUHARA NATSUO  
IZUMI TERUO  
SHIOBARA TORU  
NAKAMURA YUICHI  
DAIMATSU KAZUYA  
FUJINO KOZO

## (54) OXIDE SUPERCONDUCTOR, ITS MANUFACTURE AND BASE MATERIAL FOR OXIDE SUPERCONDUCTOR

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To form a thick oxide superconductive layer at a large deposition rate by immersing and lifting a base material formed with two oxide intermediate layers on the surface of a high-melting point metal in a fused solution containing an oxide superconductive layer constituting element.

**SOLUTION:** A base material 1 is a flexible tape with the thickness of 0.1–0.5 mm and made of a high-melting point metal with the melting point of 1000–2000° C such as hastelloy. A first intermediate layer 2 is made of MgO or NiO, and it is hardly reacted with the base material 1 and a second intermediate layer 3 even at a high temperature of 980–1100° C. The second intermediate layer 3 is made of BaZrO<sub>3</sub>, it has low reactivity with the first intermediate layer 2 and a fused solution of an oxide superconductor, and its crystal structure is somewhat approximate to the oxide superconductor. The first intermediate layer 2 and the second intermediate layer 3 are formed at the thickness of about 1 μm by the CVD method. The master film 4 of the oxide superconductor must have same composition as that of an oxide superconductive layer 5, and it is formed at the thickness of 0.01–1 μm by the laser deposition of Y1Ba2Cu3O<sub>y</sub>, for example.



**BEST AVAILABLE COPY**

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-299026

(P2000-299026A)

(43) 公開日 平成12年10月24日 (2000. 10. 24)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

H 0 1 B 12/06

13/00

識別記号

Z A A

5 6 5

F I

H 0 1 B 12/06

13/00

テ-マコ-ト\* (参考)

Z A A

5 G 3 2 1

5 6 5 D

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平11-108610

(22) 出願日 平成11年4月15日 (1999. 4. 15)

(71) 出願人 000005186

株式会社フジクラ

東京都江東区木場1丁目5番1号

(71) 出願人 000003687

東京電力株式会社

東京都千代田区内幸町1丁目1番3号

(71) 出願人 000173784

財団法人鉄道総合技術研究所

東京都国分寺市光町2丁目8番地38

(74) 代理人 100064908

弁理士 志賀 正武 (外1名)

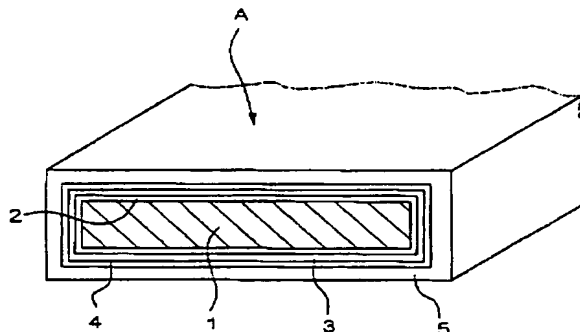
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化物超電導導体とその製造方法および酸化物超電導導体用ベース基材

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、基材上に厚膜状の酸化物超電導層を備えた酸化物超電導導体の提供を目的とする。本発明の製造方法は、基材上に厚膜状の酸化物超電導層を気相法に比べて格段に大きな成膜レートで形成することができる方法の提供を目的とする。本発明の製造方法は、融液により基材を損傷させないようにして酸化物超電導素材層を形成できる方法の提供を目的とする。

【解決手段】 本発明は、高融点金属からなる基材1と、この基材1上の少なくとも1面に形成された1層以上の酸化物中間層2、3と、前記酸化物中間層2、3を備えた前記基材1を酸化物超電導層構成元素を含む融液7に浸漬して引き上げる液相エピタキシー法により前記酸化物中間層2、3上に形成された厚膜状の酸化物超電導層5とを具備してなることを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 高融点金属からなる基材と、この基材上の少なくとも 1 面に形成された 1 層以上の酸化物中間層と、前記酸化物中間層を備えた前記基材を酸化物超電導層構成元素を含む融液に浸漬して引き上げる液相エピタキシー法により前記酸化物中間層上に形成された厚膜状の酸化物超電導層とを具備してなることを特徴とする酸化物超電導体。

【請求項 2】 前記酸化物中間層が前記基材側の第 1 中間層と前記酸化物超電導層側の第 2 中間層とを具備してなり、前記第 1 中間層を前記基材と前記第 2 中間層に対して反応性の低い材料から構成し、前記第 2 中間層を前記第 1 中間層と前記融液に対して反応性の低い材料から構成してなり、前記厚膜状の酸化物超電導層が前記第 2 中間層上に形成された酸化物超電導体の種膜から液相エピタキシー法により成長されたものであることを特徴とする請求項 1 記載の酸化物超電導体。

【請求項 3】 前記基材を Ni 系あるいは Zr 系の合金から構成し、前記第 1 中間層を Ni、Mg、Ba、Zr の内のいずれかの酸化物から構成し、前記第 2 中間層を Ba を含む酸化物から構成してなることを特徴とする請求項 2 に記載の酸化物超電導体。

【請求項 4】 Ni 系の高融点金属からなる基材と、この基材上に形成された MgO からなる第 1 中間層と、この第 1 中間層上に形成された BaZrO<sub>3</sub> からなる第 2 中間層と、この第 2 中間層上に形成された一般式 REBaCuO (ただし、RE は Y、Nd、Sm、Eu、Er、Dy、Gd、Ho、Tm、Yb のうちの 1 種以上を示す) で示される組成を有する酸化物超電導層とを具備してなることを特徴とする請求項 1 記載の酸化物超電導体。

【請求項 5】 高融点金属からなる基材と、この基材上に形成された第 1 中間層と、この第 1 中間層上に形成された第 2 中間層とを具備してなり、前記基材を高融点金属から構成し、前記第 1 中間層を前記基材の構成元素と前記第 2 中間層の構成元素に対して反応性の低い酸化物から構成し、前記第 2 中間層を前記第 1 中間層の構成元素と反応性が低く、前記第 1 中間層よりも高耐熱性であって、酸化物超電導体の融液と反応性の低い酸化物から構成してなることを特徴とする酸化物超電導体用ベース基材。

【請求項 6】 高融点金属からなる基材の少なくとも一面に 1 層以上の酸化物中間層と酸化物超電導層の種膜を形成し、この酸化物中間層と種膜を備えた基材を酸化物超電導層構成元素を含む融液に浸漬して引き上げる液相エピタキシー法を実施して前記酸化物中間層上に前記種膜から成長させた酸化物超電導素材層を形成し、この酸化物超電導素材層に熱処理を施して前記酸化物超電導素材層を酸化物超電導層とすることを特徴とする酸化物超電導体の製造方法。

【請求項 7】 前記酸化物中間層として前記基材側に形成された第 1 中間層と前記酸化物超電導素材層側に形成された第 2 中間層とを具備するものを用い、前記第 1 中間層として前記基材および前記第 2 中間層に対して反応性の低い材料からなるものを用い、前記第 2 中間層として前記融液との反応性が低い材料からなるものを用いることを特徴とする請求項 6 に記載の酸化物超電導体の製造方法。

【請求項 8】 前記基材として Ni 系あるいは Zr 系の合金を用い、前記第 1 中間層として Ni、Mg、Ba、Zr の内のいずれかの酸化物からなるものを用い、前記第 2 中間層として Ba を含む酸化物からなるものを用いることを特徴とする請求項 7 記載の酸化物超電導体の製造方法。

【請求項 9】 前記基材として Ni 系の高融点金属からなる基材を用い、前記第 1 中間層として MgO からなるものを用い、前記第 2 中間層として BaZrO<sub>3</sub> からなるものを用い、前記酸化物超電導層として、一般式 REBaCuO (ただし、RE は Y、Nd、Sm、Eu、Er、Dy、Gd、Ho、Tm、Yb のうちの 1 種以上を示す) で示される組成を有する酸化物超電導層を用いることを特徴とする請求項 6 記載の酸化物超電導体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、超電導ケーブル、超電導マグネットあるいは電流リード等に利用可能な超電導体とその製造方法に関し、液相エピタキシー法を利用して基材上の中間層上に酸化物超電導層を形成した線材とその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】酸化物超電導体はその結晶軸の特定の方向に電気を流し易く、他の特定の方向に電気を流し難いという電氣的異方性を有しており、この電氣的異方性を有するが故に酸化物超電導体を用いて酸化物超電導体を構成する場合は酸化物超電導体の結晶を特定の電気を流す方向に配向させなくてはならないという問題を有している。また、酸化物超電導体はセラミックの 1 種であり、曲げや歪に弱いので、酸化物超電導体を超電導線材などの超電導体として利用しようとする場合、フレキシブルなテープ状などの金属基材の上に薄膜状の酸化物超電導層を設けることがなされている。このような背景から従来では、金属製のテープ状の基材上に酸化物超電導層を成膜する手段の例として、テープ状の基材の上にレーザ蒸着法あるいは化学気相蒸着法 (CVD 法) などのような気相法により酸化物超電導層を成膜する方法がなされている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら前述の気相法による成膜方法は、結晶配向性に優れた酸化物超電

導層を製造できる手段ではあるものの、減圧雰囲気としたチャンバ等の成膜室内部に結晶配向性に留意しつつ酸化物超電導体の結晶を徐々に堆積させてゆくという方法であるので、成膜レートが極めて悪い問題がある。例えば、気相法の中でも成膜レートが比較的大きいとされているCVD法にあっても、 $0.01\mu\text{m}/\text{分}$ 程度の成膜レートであるために長尺の酸化物超電導体を安定して製造することが難しく、仮に成膜できたとしても製造時間がかかり過ぎる問題があった。

【0004】また、酸化物超電導体を導体としての実用的な観点から見ると、高電流に耐える構造とする必要があるが、先の気相法で製造し得る酸化物超電導層は薄膜状であり、十分な厚さに製造することは困難であるので、高電流に耐え得る酸化物超電導層を形成することは難しい問題を有していた。従って従来知られている気相法では、酸化物超電導層の厚膜化が困難であり、厚膜化による高電流化および高速成膜による高生産性を得ることは困難な問題を有していた。

【0005】そこで近年、酸化物超電導層の厚膜を高速成膜し得る方法の一例として、液相エビタキシー法が提案されている。この液相エビタキシー法とは、目的とする酸化物超電導体の組成に近似する組成の融液を用い、この融液に基材を浸漬し、基材を徐々に融液から引き上げ、融液の液面から引き出される基材の表面部分に酸化物超電導層を生成させようとする方法である。この液晶エビタキシー法によれば、気相法で得られる薄膜の数10倍の厚さのものを早い成膜レートで形成できるとされている。

【0006】ところがこの液相エビタキシー法によりテープ状の基材に酸化物超電導層を形成するためにテープ状の基材を融液に浸漬すると、テープ状の基材に耐熱性の高い金属基材を用いていたとしても、金属基材が融液の熱で損傷し易い問題を有していた。特に、金属製の基材が融液の成分と反応し易いものであると、浸漬時に基材が溶け出すおそれがあった。更に、上述の如く酸化物超電導体はその結晶配向性に優れることが要求されるので、基材の構成成分が融液中に溶け出すようであると、生成すべき酸化物超電導体に不要な元素が混入するおそれが生じ、酸化物超電導体の結晶構造を著しく損なうおそれがある。

【0007】本発明は前述の背景に基づいてなされたもので、基材上に厚膜状の酸化物超電導層を備えた酸化物超電導体を提供することを目的とする。また、本発明は液相エビタキシー法により製造しても基材を融液の熱で損傷させることがないとともに、結晶配向性に優れた厚膜状の酸化物超電導層を備えた酸化物超電導体の提供を目的とする。本発明の製造方法は、基材上に厚膜状の酸化物超電導層を気相法に比べて格段に大きな成膜レートで形成することができる方法の提供を目的とする。また、本発明の製造方法は、酸化物中間層を備えた基材

を融液に浸漬させて液相エビタキシー法により酸化物超電導素材層を形成する場合、融液により基材を損傷させないようにして酸化物超電導素材層を形成できる方法の提供を目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は前記課題を解決するために、高融点金属からなる基材と、この基材上の少なくとも1面に形成された1層以上の酸化物中間層と、前記酸化物中間層を備えた前記基材を酸化物超電導層構成元素を含む融液に浸漬して引き上げる液相エビタキシー法により前記酸化物中間層上に形成された厚膜状の酸化物超電導層とを具備してなることを特徴とする。本発明において、前記酸化物中間層が前記基材側の第1中間層と前記酸化物超電導層側の第2中間層とを具備してなり、前記第1中間層を前記基材と前記第2中間層に対して反応性の低い材料から構成し、前記第2中間層を前記第1中間層と前記融液に対して反応性の低い材料から構成してなり、前記厚膜状の酸化物超電導層が前記第2中間層上に形成された酸化物超電導体の種膜から液相エビタキシー法により成長されたものであることを特徴とするものでも良い。

【0009】先に記載の本発明において、前記基材をNi系あるいはZr系の合金から構成し、前記第1中間層をNi、Mg、Ba、Zrの内のいずれかの酸化物から構成し、前記第2中間層をBaを含む酸化物から構成してなることを特徴とするものでも良い。更に本発明は、Ni系の高融点金属からなる基材と、この基材上に形成されたMgOからなる第1中間層と、この第1中間層上に形成されたBaZrO<sub>3</sub>からなる第2中間層と、この第2中間層上に形成された一般式REBaCuO（ただし、REはY、Nd、Sm、Eu、Er、Dy、Gd、Ho、Tm、Ybのうちの1種以上を示す）で示される組成を有する酸化物超電導層とを具備してなることを特徴とする。

【0010】本発明のベース基材は、高融点金属からなる基材と、この基材上に形成された第1中間層と、この第1中間層上に形成された第2中間層とを具備してなり、前記基材を高融点金属から構成し、前記第1中間層を前記基材の構成元素と前記第2中間層の構成元素に対して反応性の低い酸化物から構成し、前記第2中間層を前記第1中間層の構成元素と反応性が低く、第1中間層よりも高耐熱性であり、酸化物超電導体の融液と反応性の低い酸化物から構成してなる。

【0011】本発明の製造方法は、高融点金属からなる基材の少なくとも一面に1層以上の酸化物中間層と酸化物超電導層の種膜を形成し、この酸化物中間層と種膜を備えた基材を酸化物超電導層構成元素を含む融液に浸漬して引き上げる液相エビタキシー法を実施して前記酸化物中間層上に前記種膜を成長させた酸化物超電導素材層を形成し、この酸化物超電導素材層に熱処理を施して前

記酸化物超電導素材層を酸化物超電導層とすることを特徴とする。

【0012】先に記載の本発明の製造方法において、前記酸化物中間層として前記基材側に形成された第1中間層と前記酸化物超電導素材層側に形成された第2中間層とを具備するものを用い、前記第1中間層として前記基材および前記第2中間層に対して反応性の低い材料からなるものを用い、前記第2中間層として前記融液との反応性が低い材料からなるものを用いても良い。先に記載の本発明の製造方法において、前記基材としてNi系あるいはZr系の合金を用い、前記第1中間層としてNi、Mg、Ba、Zrの内のいずれかの酸化物からなるものを用い、前記第2中間層としてBaを含む酸化物からなるものを用いることを特徴とするものでも良い。また、本発明方法において、前記基材としてNi系の高融点金属からなる基材を用い、前記第1中間層としてMgOからなるものを用い、前記第2中間層としてBaZrO<sub>3</sub>からなるものを用い、前記酸化物超電導層として、一般式REBaCuO（ただし、REはY、Nd、Sm、Eu、Er、Dy、Gd、Ho、Tm、Ybのうちの1種以上を示す）で示される組成を有する酸化物超電導層を用いることができる。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照して本発明の実施の形態について説明するが、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。図1は本発明に係る酸化物超電導体の第1実施形態を示すもので、この実施形態の酸化物超電導体Aは、テープ状の長尺の基材1と、この基材1の周面に順次被覆された第1中間層2および第2中間層3と、第2中間層3上に被覆された酸化物超電導体の種膜4と厚膜状の酸化物超電導層5を主体として構成されている。

【0014】前記基材1は、ハステロイなどのNi系合金、NiCr合金、Ni、あるいはZrなどの耐熱性に優れた融点1000～2000℃の高融点金属から構成されている。前記ハステロイは耐熱性と耐酸化性に優れたNiCr系合金として知られるもので、NiにMn、Fe、Co、Cr、Si、Fe、Wなどの添加元素を必要量添加してなる組成系のNi合金であり、より具体的には、Moを20%（重量%、以下同じ）、Mnを2.0%、Feを20%含有し、残部Niの組成を有するハステロイA、Moを26～30%、Coを2.5%、Cr、Mn、Siを各々1.0%、Feを4～7%含有し、残部Niの組成を有するハステロイB、Moを15～17%、Crを14.5～16.5%、Wを3～4.5%、Mn、Siを各々1.0%、Feを4～7%含有し、残部Niの組成を有するハステロイCなどが知られているのでこれらのいずれを用いても良い。この実施形態で用いる基材1は厚さ0.1mm～0.5mm程度のテープ状の可撓性を有するものが好ましい。

【0015】前記第1中間層2は、基材1を構成するハステロイなどのNi系合金あるいはZrなどの反応性が低い材料からなるものが好ましく、具体的には、MgO、NiOなどからなる。この第1中間層2は、第2中間層3との反応性の低いものを選択することが好ましく、後述する酸化物超電導体の融液に浸漬して980℃～1100℃前後の高温度に加熱された場合であっても基材1と第2中間層3に対して反応し難いものを用いることが好ましい。また、この第1中間層2は、基材1を構成するハステロイを後述する酸化物超電導体の融液に浸漬した場合に基材1の溶解をある程度防止するための目的と、適用される酸化物超電導体に近い結晶構造を有して、酸化物超電導体の結晶を成長させる場合にエピタキシャル成長できるような格子定数を有し、酸化物超電導体の成膜用の下地膜となる得るものが好ましい。

【0016】前記第2中間層3は、前記980～1100℃に加熱された場合であっても第1中間層2に対する反応性が低い酸化物、例えばBaZrO<sub>3</sub>などからなる。また、この第2中間層3は第1中間層2と反応性が低く、後述する酸化物超電導体の融液との反応性が低く、酸化物超電導体の結晶にある程度近い結晶構造を有することが必要であるが、基材1との反応性については多少高いものであっても差し支えない。この実施形態では第1中間層2を設けているので、第2中間層3と基材1との反応性は実質上は大きな問題とならない。これらの諸条件を満足させる第2中間層3の構成材料として、BaZrO<sub>3</sub>の外にBaAlO<sub>3</sub>、BaCeO<sub>3</sub>などの第2中間層3を用いても良い。

【0017】酸化物超電導体の種膜4は、後述する酸化物超電導層5を構成する酸化物超電導体と同一組成のものから構成することが必要とされる。よって、後述する酸化物超電導層5が、例えば、Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>で示されるY系の組成のものである場合は、Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>で示されるY系の酸化物超電導体の薄膜からなる。ここで用いる種膜4は気相法で成膜されたもので良い。酸化物超電導層5は、Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>で示されるY系の組成のもの、先の組成式のYをNd、Sm、Eu、Er、Dy、Gd、Ho、Tm、Ybの元素のいずれかで置換してなるREBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>なる組成系のものの、いずれの組成系のものでも良い。ただし、これらの中でもY<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>の組成式で示されるY系が広く用いられていて有用であり、Nd系ではNd<sub>1-x</sub>Ba<sub>2-x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>の組成式で示されるNd系のものが有用である。このNd系の酸化物超電導体は96Kの臨界温度を示し、高磁界域での臨界電流密度（J<sub>c</sub>）が先のY系よりも高いことで有望視されている組成のものである。

【0018】この酸化物超電導層5を形成するには、まず、図2に示す構造のベース基材6を作成する。このベース基材6は、基材1の周面に第1中間層2、2が形成され、第1中間層2上にそれぞれ第2中間層3が形成さ

れたものである。

【0019】基材1の周面に第1中間層2と第2中間層3を形成するには、CVD法、スパッタリング法、レーザ蒸着法などの気相法で形成する。これらの中間層2、3は後に形成する酸化物超電導層5に比べて厚膜化する必要は無く、酸化物超電導層5の結晶配向性を整える目的と、後述する融液に浸漬した際に基材1と第1中間層2が損傷しないことなどを目的とするので、0.5〜1  $\mu\text{m}$ 程度の厚さに形成すれば良い。よって第1中間層2と第2中間層3を気相法で例えば厚さ1  $\mu\text{m}$ 程度に形成することができる。

【0020】続いてベース基材6の周面に酸化物超電導体の種膜4をレーザ蒸着法、CVD法などの気相法により図3に示すように形成する。この酸化物超電導体の種膜4は、後に説明する液相エピタキシー法により酸化物超電導体の厚膜を融液から成長させる場合の成長の種となるべきものであるため、必要以上に厚く形成する必要は無く、気相法で容易に形成できる厚さである0.01  $\mu\text{m}$  (10 nm)〜1  $\mu\text{m}$ 程度に形成すれば良い。よって、上述の気相法であっても長尺のベース基材6に容易に結晶構造の整った酸化物超電導体の種膜4を形成することができる。ここで用いる種膜4の組成は、目的とする酸化物超電導層と同一組成のものを用いることが必要であり、例えば、後述する液相エピタキシー法によって  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  で示される組成系の酸化物超電導層を形成する場合は、 $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  で示される組成の酸化物超電導体の種膜4とする必要がある。

【0021】酸化物超電導層5を先の種膜4上に形成させるには、第1、2中間層2、3と種膜4を設けたベース基材6を酸化物超電導体の融液に浸漬後に引き上げる液相エピタキシー法を用いる。液相エピタキシー法を実施するには、例えば、図4に示すように酸化物超電導体の近似組成の融液7を偏平型の容器9に満たし、前記融液7にベース基材6を浸漬してからベース基材6を徐々に引き上げる操作を行なう。

【0022】 $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  で示される組成系の酸化物超電導層を形成するには、前記融液7として、 $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  の組成 (略称 Y211) の粉末を容器9の底部に収納し、その粉末の上に  $3\text{BaCuO}_2 + 2\text{CuO}$  の組成の混合物を載せ、全体の組成を例えば  $\text{Y}:\text{Ba}:\text{Cu}=6:36:58$  の割合として全体を溶解して得た融液を一例として用いることができる。

【0023】そして、この融液7の底部を約1010℃になるように加熱すると同時に、融液7の表面部分を約1000℃になるように若干冷却し、融液7の表面側と底部側とで10℃程度の温度差をつける。この状態の融液7の内部の表面近くの部分に耐熱性部材からなるローラ10、10を離間させて設け、ローラ10、10に架け渡してベース基材6が融液7の上部側を通過するようにベース基材6を融液7に浸漬する。ここで用いるロー

ラ10の構成材料は、融液7に対して強い第2中間層3を構成する  $\text{BaZrO}_3$  等でも良い。

【0024】この操作により融液7の上部を通過するベース基材6の表面に融液7の成分が付着し、ベース基材6の表面部分に種膜4を種結晶として  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  で示される組成系の酸化物超電導体の厚膜の素材層が良好な結晶配向状態で結晶成長する。これは、融液7の底部側を高温度領域とし、融液7の上部側を低温領域としているので、底部側から上部側に対流が生じ、融液7の底部側の過飽和状態の融液が上部側の低温領域に達すると過飽和とされた成分が選択的に結晶化しやすくなり、この低温領域に種膜4を備えたベース基材6を通過させることで種膜4を基にして結晶成長を促進することができることに起因している。

【0025】以上のことから、液相エピタキシー法を用いて長尺のベース基材6に酸化物超電導体の厚膜を形成する場合に用いる容器9は図4に示す横長の偏平型のものが好ましく、この容器9の融液7の上部側に長い距離にわたりベース基材6を浸漬してから引き出すことで酸化物超電導体の結晶成長を早くすることができ、早い引き出し速度であってもより厚い膜を得ることができる。従って高電流を流すために都合の良い厚膜状の酸化物超電導素材層を得ることができる。

【0026】このようにして得られた厚膜状の酸化物超電導素材層を350〜600℃の温度に好ましくは酸素雰囲気中において数時間〜数100時間熱処理することで酸化物超電導素材層に酸素を十分に供給して結晶構造を整え、酸化物超電導素材層を酸化物超電導層にすることができ、これにより図1に示すものと同等の厚膜状の結晶配向性の良好な酸化物超電導層5を備えた酸化物超電導体Aを得ることができる。

【0027】以上説明の液相エピタキシー法により酸化物超電導層5を形成するならば、厚さ2〜10  $\mu\text{m}$ 程度の厚膜状の酸化物超電導層5を気相法よりも格段に早い、例えば、1  $\mu\text{m}$ /分程度の成膜レートで得ることができる。ここで気相法 (スパッタリング法、蒸着法、CVD法等) において成膜レートが比較的早いものとして知られるCVD法であっても、通常の成膜レートは0.01  $\mu\text{m}$ /分程度であるので、液相エピタキシー法による成膜レートが如何に早いものであるかということが理解できる。

【0028】図5は本発明に係る第2の実施形態の酸化物超電導体を示すもので、この実施形態の酸化物超電導体Bは、テープ状の長尺の基材1と、この基材1の周面に順次被覆された第1中間層2および第2中間層3と、第2中間層3上に被覆された第3中間層8と、第3中間層8上に順次被覆された酸化物超電導体の種膜4と酸化物超電導層5を主体として構成されている。この実施形態において前記第1中間層2と第2中間層3と種膜4と酸化物超電導層5は先の第1実施形態の超電導体

Aにおいて用いられたものと同等のものである。

【0029】前記第3中間層8は、この実施形態ではMgO、NiOなどのようなMg、Niの酸化物から、即ち、第1中間層2と同等の材料から形成されている。これらMgO、NiOはそれらの上に酸化物超電導体の種膜4を結晶成長させる場合に良好な下地として機能するが、融液7に対する反応性においては第2中間層3を構成するBaZrO<sub>3</sub>よりも若干高いので、融液7に浸漬された際に多少損傷するおそれを有する。

【0030】ところが、酸化物超電導体の素材層を形成する液相エピタキシー法実施時の結晶成長の面では第2中間層3を構成するBaZrO<sub>3</sub>よりも第3中間層8の方が優れているので、この利点を利用して液相エピタキシー法の実施の際に酸化物超電導素材層の優先的な結晶成長を促進するために最外層に第3中間層8を設けても良い。仮に第3中間層8を融液7に浸漬した場合に第3中間層8が多少溶解するなどの原因により多少損傷したとしても、第3中間層8の上には酸化物超電導体の種膜4と酸化物超電導素材層が順次被覆され、第3中間層8の多少の損傷部分は酸化物超電導素材層で覆われる結果として、熱処理後に得られる酸化物超電導体Bの超電導特性に支障は生じない。よって、図5に示す3層構造の中間層2、3、8を有する酸化物超電導体Bの構造であっても、超電導特性の面で何ら支障は生じないので、中間層は本実施形態のような3層構造、先の第1実施形態のような2層構造、あるいはそれらを更に組み合わせた4層以上の多層構造のいずれであっても差し支えない。

#### 【0031】

【実施例】幅10mm、厚さ0.2mm、長さ1000mmの無配ロハステロイC（Ni60%、Cr15%、Mo15%、Fe5%、Co2.5%、残部1%以下の微量添加元素）からなる基材テープの上下両面と両側面に対し、MgOのターゲットを用いたレーザ蒸着法により厚さ1μmのMgOの（100）面配向させた第1中間層を形成し、続いてBaZrO<sub>3</sub>のターゲットを用いたレーザ蒸着法により厚さ1μmの（100）面内配向させた第2中間層を形成し、ベース基材を得た。ハステロイCからなるテープ基材の周面に第1中間層と第2中間層を形成するには、テープ基材の片面に第1中間層を形成した後でテープ基材を裏返してテープ基材の他面に再びレーザ蒸着する方法を採用した。このレーザ蒸着の際にテープ基材の両側面側にもレーザ蒸着粒子の回り込み堆積により第1、第2中間層を生成させた。レーザ蒸着には、各ターゲットを用いて1×10<sup>-8</sup>MPaの減圧雰囲気においてターゲットにエキシマレーザを照射してターゲット粒子を蒸発させて基材テープ上に蒸着する方法を採用した。更に、第2中間層上にY<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>なる組成で示されるターゲットを用いて先と同様のレーザ蒸着法により厚さ1μmの酸化物超電導体の種

膜を形成した。ここで酸化物超電導体の種膜の下地となる第2中間層が（100）面配向されているので、その上に成膜法で形成される酸化物超電導体の種膜も良好な結晶配向性で形成される。

【0032】次に、イットリア製の容器の内底部にY<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>の組成（略称Y211）の粉末を収納し、その粉末の上に3BaCuO<sub>2</sub>+2CuOの組成の混合物を載せて全体の組成を例えばY：Ba：Cu=6：36：58の割合として容器を加熱装置で加熱し、前記粉末と混合物を融解して融液を得た。なお、前記融液の組成比は、得ようとするY系の酸化物超電導体の組成比とは異なるが、この組成で得た融液に種膜を通過させることでY<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>で示される組成系の酸化物超電導層を結晶成長させることができることは本発明者らが種々の実験により確認している。

【0033】次いでこの融液の上層部に先のベース基材の先端部側からベース基材を順次浸漬し、1mm/secの速度で順次引き上げる液相エピタキシー法を行なった。この処理により酸化物超電導体の種膜上に厚さ5μmの酸化物超電導素材層を生成させた。この試料を酸素雰囲気中において500℃で400時間加熱する熱処理を施すことでY<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>で示される組成の厚さ5μmの酸化物超電導層を備えた長さ1000mmの酸化物超電導体を得ることができた。

【0034】得られた酸化物超電導体を液体窒素で冷却し、無磁場中において4端子法で臨界電流値を測定したところ、500Aの通電が可能であった。次に比較のために、先の試験で用いたハステロイ製のテープ基材と第1中間層と第2中間層を備えたベース基材に対し、CVD法で1×10<sup>-4</sup>MPaの減圧雰囲気中においてベース基材を移動させながら2時間かけて成膜したところ、厚さ1μmで長さ10cmの酸化物超電導層を得ることができた。この試料を液体窒素で冷却して無磁場中において4端子法で臨界電流密度を測定したところ、100Aの通電が可能であった。以上のことから本発明は、CVD法よりも格段に早い成膜レートで厚膜状の臨界電流値の高い酸化物超電導層を備えた長尺の酸化物超電導体を製造できることが判明した。

#### 【0035】

【発明の効果】以上説明したように本発明の酸化物超電導体にあつては、基材と酸化物中間層と液相エピタキシー法により得られた厚膜状の酸化物超電導層とを具備してなり、酸化物中間層に沿って液相エピタキシー法により生成された厚膜状の酸化物超電導層が従来の気相法で得られる酸化物超電導層よりも厚い状態で得られるので、従来の気相法で得られた酸化物超電導層を有する酸化物超電導体よりも高い臨界電流を示す優れた酸化物超電導体を高い生産性で得ることができる。

【0036】また、酸化物中間層を基材との反応性の低い第1中間層と融液との反応性の低い第2中間層とから



構成すると、液相エピタキシー法により基材と酸化物中間層を融液に浸漬しつつ酸化物超電導層を形成した場合に、酸化物中間層が融液に対して対抗し、基材の溶解を防止するので、融液から液相エピタキシーにより酸化物超電導層を生成させる場合に基材を損傷させることなく酸化物超電導層を形成できる。更に、第2中間層を第1中間層との反応性の低い材料から形成しておくならば、第1中間層と第2中間層どうしが液相エピタキシー法を実施する場合に反応するおそれも少ない。よって、液相エピタキシー法により高温度の融液に浸漬しても、基材と第1中間層と第2中間層をいずれも損傷させることなく厚膜状の高臨界電流値を示す酸化物超電導層を形成することができる。また、第2中間層上に設けられた酸化物超電導層の種膜を液相エピタキシー法で成長させて厚膜状の酸化物超電導層としたものである場合、種膜の結晶配向性を第2中間層の結晶配向性に整合させて形成した結晶配向性の良好なものとしておくならば、種膜を成長させて得られる厚膜状の酸化物超電導層の結晶配向性も良好なものとしてことができ、結晶配向性の良好な厚膜状の酸化物超電導層を備えた酸化物超電導導体を得ることができる。

【0037】前記基材をNi系、Zr系の高融点金属から形成することで、基材の耐熱性と耐食性を確実にものとしてことができ、第1中間層をNi、Mg、Ba、Zrの酸化物から構成することで融液に浸漬されて高温度に加熱されて製造されても基材との反応を抑制することができ、第2中間層をBaの酸化物から形成することで融液に浸漬された場合の融液に対する耐性を確実にものとしてすることができる。本発明で用いる基材としてNi系の高融点金属からなるものを用い、第1中間層としてMgOからなるものを用い、第2中間層としてBaZrO<sub>3</sub>からなるものを用い、酸化物超電導層として、一般式REBaCuO（ただし、REはY、Nd、Sm、Eu、Er、Dy、Gd、Ho、Tm、Ybのうちの1種以上を示す）で示される組成を有するものを用いることで、第1、第2中間層により最も効果的に基材の融液に対する耐性を高めることができ、酸化物超電導層として液体窒素温度を越える臨界温度を示し、高臨界電流特性を示す優れた酸化物超電導導体を提供することができる。

【0038】次に、高融点金属製の基材と基材に対して反応性の低い第1中間層と融液に対して反応性の低い第2中間層を具備するベース基材であるならば、酸化物超電導層を形成するための融液に浸漬してから引き上げる液相エピタキシー法を実施して第2中間層上に酸化物超電導層を形成しようとしても、融液により基材と第1中間層と第2中間層を損傷させることなく酸化物超電

導層を生成させることができる。よって本発明のベース基材であるならば、液相エピタキシー法により高温度の融液に浸漬させて所望の組成の厚膜状の酸化物超電導層を有する酸化物超電導導体を形成するために有効な特徴を有する。

【0039】本発明の製造方法によれば、酸化物超電導層構成元素を含む融液に酸化物中間層を備えた基材を浸漬させて液相エピタキシー法により厚膜状の酸化物超電導層を有する酸化物超電導導体を得ることができる。また、酸化物中間層が基材を融液から防護するので、融液に浸漬した際に基材を損傷させることがなく、基材を損傷させていない状態の酸化物超電導導体を提供することができる。前記酸化物中間層として第1中間層と第2中間層を具備するものを用い、第1中間層に基材との反応性の低いものを用い、第2中間層に第1中間層と反応性が低く融液に反応性が低いものを選択することが好ましい。先の基材としてはNi系、Zr系の高融点金属から形成することで、基材の耐熱性と耐食性を確実にものとしてことができ、第1中間層をNi、Mg、Ba、Zrの酸化物から構成することで融液に浸漬されて高温度に加熱されて製造されても基材との反応を抑制することができ、第2中間層をBaの酸化物から形成することで融液に浸漬された場合の融液に対する耐性を確実にものとしてすることができる。また、第2中間層上に設けた酸化物超電導層の種膜を液相エピタキシー法で成長させて厚膜状の酸化物超電導層を形成し、種膜の結晶配向性を第2中間層の結晶配向性に整合させて形成した結晶配向性の良好なものとしておくならば、種膜を成長させて得られる酸化物超電導層の結晶配向性も良好なものとしてすることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は本発明に係る酸化物超電導導体の第1の実施形態を示す断面図。

【図2】 図2は本発明に係る酸化物超電導導体用ベース基材の一実施形態を示す断面図。

【図3】 図3は図2に示すベース基材に対して酸化物超電導種膜を形成した状態を示す断面図。

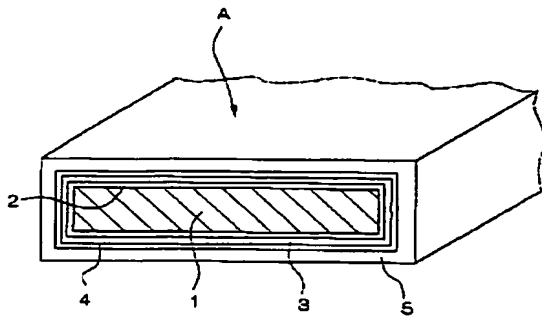
【図4】 図4はテープ状のベース基材を融液に浸漬して引き上げる液相エピタキシー法を実施している状態を示す構成図である。

【図5】 図5は本発明に係る酸化物超電導導体の第2の実施形態を示す断面図である。

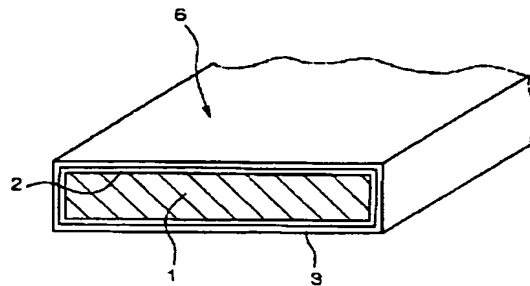
#### 【符号の説明】

A・・・酸化物超電導導体、1・・・基材、2・・・第1中間層、3・・・第2中間層、4・・・酸化物超電導層の種膜、5・・・酸化物超電導層、6・・・ベース基材、7・・・融液、8・・・第3中間層、10・・・ローラ。

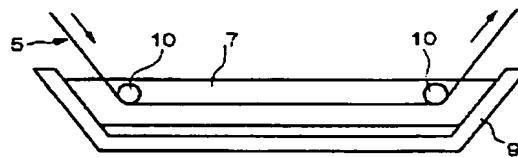
【図 1】



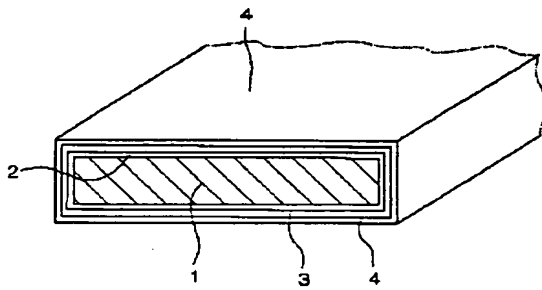
【図 2】



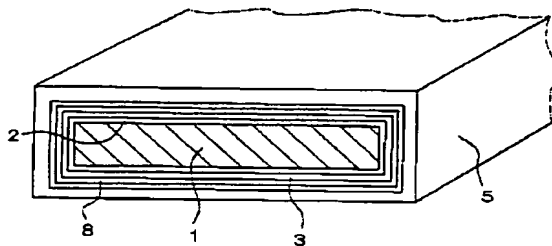
【図 4】



【図 3】



【図 5】



フロントページの続き

(71) 出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 33 号

(71) 出願人 391004481

財団法人国際超電導産業技術研究センター

東京都港区新橋 5 丁目 34 番 3 号 栄進開発  
ビル 6 階

(72) 発明者 柿本 一臣

東京都江東区東雲 1 丁目 14 番 3 号 財団法人  
国際超電導産業技術研究センター 超電  
導工学研究所内

(72) 発明者 保原 夏朗

東京都江東区東雲 1 丁目 14 番 3 号 財団法人  
国際超電導産業技術研究センター 超電  
導工学研究所内

(72)発明者 和泉 輝郎  
東京都江東区東雲1丁目14番3号 財団法人  
国際超電導産業技術研究センター 超電  
導工学研究所内

(72)発明者 塩原 融  
東京都江東区東雲1丁目14番3号 財団法人  
国際超電導産業技術研究センター 超電  
導工学研究所内

(72)発明者 中村 雄一  
東京都江東区東雲1丁目14番3号 財団法人  
国際超電導産業技術研究センター 超電  
導工学研究所内

(72)発明者 大松 一也  
大阪府大阪市此花区島屋1丁目1番3号  
住友電気工業株式会社大阪製作所内

(72)発明者 藤野 剛三  
大阪府大阪市此花区島屋1丁目1番3号  
住友電気工業株式会社大阪製作所内

Fターム(参考) 5G321 AA01 AA04 CA18 CA24 CA27  
CA28 DB28